

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106062158 B

(45) 授权公告日 2021.12.31

(21) 申请号 201480063040.9

A · 萨玛特

(22) 申请日 2014.09.19

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

(65) 同一申请的已公布的文献号

代理人 徐国栋 唐秀玲

申请公布号 CN 106062158 A

(51) Int.CI.

C10M 169/04 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

(43) 申请公布日 2016.10.26

(30) 优先权数据

61/879,721 2013.09.19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016.05.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/056442 2014.09.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/042337 EN 2015.03.26

(73) 专利权人 路博润公司

地址 美国俄亥俄州

(56) 对比文件

JP 特開2003-155492 A, 2003.05.30

JP 特開2003-155492 A, 2003.05.30

US 2011/0160108 A1, 2011.06.30

WO 02/24843 A1, 2002.03.28

WO 2012/096864 A1, 2012.07.19

US 2005/0130856 A1, 2005.06.16

WO 2012/047949 A1, 2012.04.12

审查员 肖锦春

(72) 发明人 P · E · 莫热 J · G · 迪茨

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

用于直喷式发动机的润滑剂组合物

(57) 摘要

本发明涉及通过向油箱中供入包含具有润滑粘度的油和无灰抗氧化剂的润滑剂组合物而降低火花点火直喷式内燃机中的低速预点火事件的方法。无灰抗氧化剂可选自苯酚化合物、芳基胺化合物和硫化烯烃，尤其是2,6-受阻酚和二芳基胺化合物。

1. 一种降低火花点火直喷式内燃机中的低速预点火事件的方法,其包括向发动机中供入包含具有润滑粘度的基油和无灰抗氧化剂的润滑剂组合物,其中所述润滑剂组合物包含0.5重量%至2重量%的二芳基胺,0.2重量%至2重量%的受阻酚,和0.7重量%至2.5重量%的硫化烯烃,基于润滑剂组合物的重量,其中发动机安装有涡轮增压器且在具有大于或等于10巴的制动平均有效压力(BMEP)的负载下以小于或等于3,000rpm的速度操作。
2. 根据权利要求1的方法,其中发动机以液体烃燃料、液体非烃燃料或其混合物为燃料。
3. 根据权利要求2的方法,其中发动机以天然气、液化石油气(LPG)、压缩天然气(CNG)或其混合物为燃料。
4. 根据权利要求1的方法,其中润滑剂组合物进一步包含至少一种选自无灰分散剂、含金属过碱性清净剂、含磷抗磨添加剂、摩擦改进剂和聚合物粘度改进剂的其它添加剂。
5. 根据权利要求2的方法,其中润滑剂组合物进一步包含至少一种选自无灰分散剂、含金属过碱性清净剂、含磷抗磨添加剂、摩擦改进剂和聚合物粘度改进剂的其它添加剂。
6. 根据权利要求3的方法,其中润滑剂组合物进一步包含至少一种选自无灰分散剂、含金属过碱性清净剂、含磷抗磨添加剂、摩擦改进剂和聚合物粘度改进剂的其它添加剂。
7. 根据权利要求1-6中任一项的方法,其中润滑组合物进一步包含组合物的0.5-4重量%的量的聚烯基琥珀酰亚胺分散剂。
8. 根据权利要求1-6中任一项的方法,其中润滑组合物包含至少50重量%II组基油、III组基油或其混合物。
9. 根据权利要求7的方法,其中润滑组合物包含至少50重量%II组基油、III组基油或其混合物。
10. 根据权利要求1-6中任一项的方法,其中存在至少10%的LSPI事件数目降低。
11. 根据权利要求7的方法,其中存在至少10%的LSPI事件数目降低。
12. 根据权利要求8的方法,其中存在至少10%的LSPI事件数目降低。
13. 根据权利要求9的方法,其中存在至少10%的LSPI事件数目降低。
14. 根据权利要求1-6中任一项的方法,其中低速预点火事件降至少于20个LSPI事件/100,000个燃烧事件。
15. 根据权利要求7的方法,其中低速预点火事件降至少于20个LSPI事件/100,000个燃烧事件。
16. 根据权利要求8的方法,其中低速预点火事件降至少于20个LSPI事件/100,000个燃烧事件。
17. 根据权利要求9的方法,其中低速预点火事件降至少于20个LSPI事件/100,000个燃烧事件。
18. 根据权利要求10的方法,其中低速预点火事件降至少于20个LSPI事件/100,000个燃烧事件。
19. 根据权利要求11-13中任一项的方法,其中低速预点火事件降至少于20个LSPI事件/100,000个燃烧事件。

用于直喷式发动机的润滑剂组合物

[0001] 发明背景

[0002] 公开的技术涉及用于内燃机的润滑剂,特别是用于火花点火直喷式发动机的那些。

[0003] 开发了现代发动机设计以改进燃料经济性而不牺牲性能或耐久性。历史上,汽油是进气道燃油喷射(PFI)的,即通过进气口喷射并借助进气阀进入燃烧室中。汽油直接喷射(GDI)涉及将汽油直接注入燃烧室中。

[0004] 在某些情况下,内燃机可能显示出异常燃烧。火花点火内燃机中的异常燃烧可以理解为由于其中的可燃烧元素由除点火器外的来源点燃而在燃烧室中发生的不可控爆炸。

[0005] 预点火可理解为由在通过点火器点燃以前空气-燃料混合物点燃而产生的异常燃烧形式。任何时候,燃烧室中的空气-燃料混合物在通过点火器点燃以前点燃,这可理解为预点火。

[0006] 不受任何特定理论束缚,传统上,在发动机的高速操作期间,当气缸的燃烧室内的特定点可能变得足够热以有效地充当电热塞(例如过热火花塞尖、过热的金属毛刺)以提供点火源,导致空气-燃料混合物在由点火器点燃以前点燃时,预点火在发动机的高速操作期间发生。该预点火可更通常称为热点预点火,并且可通过简单地定位热点并消除它而抑制。

[0007] 更近期地,车辆制造商在其涡轮增压汽油机的生产中观察到间歇式异常燃烧,在低速和中至高负载下特别如此。更特别地,当发动机以小于或等于3,000rpm的速度并在具有大于或等于10巴的制动平均有效压力(BMEP)的负载下操作时,可称为低速预点火(LSPI)的状况以非常无规且随机的方式发生。

[0008] 公开的技术提供通过用包含无灰抗氧化剂的润滑剂操作发动机而降低、抑制或者甚至消除直喷式发动机中的LSPI事件的方法。

[0009] 发明概述

[0010] 公开的技术提供降低火花点火直喷式内燃机中的低速预点火事件的方法,所述方法包括向油箱中供入包含具有润滑粘度的油和无灰抗氧化剂的润滑剂组合物。无灰抗氧化剂可选自酚类化合物、芳基胺化合物和硫化烯烃,尤其是2,6-受阻酚和二芳基胺化合物。

[0011] 本发明提供降低火花点火直喷式内燃机中的低速预点火事件的方法,所述方法包括向发动机中供入包含具有润滑粘度的基油和无灰抗氧化剂的润滑剂组合物。

[0012] 本发明进一步提供如本文所公开的方法,其中发动机在具有大于或等于10巴的制动平均有效压力(BMEP)的负载下操作。

[0013] 本发明进一步提供如本文所公开的方法,其中发动机以小于或等于3,000rpm的速度操作。

[0014] 本发明进一步提供如本文所公开的方法,其中发动机以液体烃燃料、液体非烃燃料或其混合物为燃料。

[0015] 本发明进一步提供如本文所公开的方法,其中发动机以天然气、液化石油气(LPG)、压缩天然气(CNG)或其混合物为燃料。

[0016] 本发明进一步提供如本文所公开的方法,其中无灰抗氧化剂包含苯酚抗氧化剂、

芳基胺抗氧化剂、硫化烯烃抗氧化剂及其组合中的一种或多种。

[0017] 本发明进一步提供如本文所公开的方法,其中润滑剂组合物进一步包含至少一种选自无灰分散剂、含金属过碱性清净剂、含磷抗磨添加剂、摩擦改进剂和聚合物粘度改进剂的其它添加剂。

[0018] 本发明进一步提供如本文所公开的方法,其中无灰抗氧化剂衍生自2,6-二烷基苯酚。

[0019] 本发明进一步提供如本文所公开的方法,其中无灰抗氧化剂为二芳基胺化合物。

[0020] 本发明进一步提供如本文所公开的方法,其中无灰抗氧化剂以润滑剂组合物的0.1-5重量%的量存在。

[0021] 本发明进一步提供如本文所公开的方法,其中润滑组合物进一步包含组合物的0.5-4重量%的量的聚烯基琥珀酰亚胺分散剂。

[0022] 本发明进一步提供如本文所公开的方法,其中润滑组合物包含至少50重量% II组基油、III组基油或其混合物。

[0023] 本发明进一步提供如本文所公开的方法,其中存在至少10%的LSPI事件数目降低。

[0024] 本发明进一步提供如本文所公开的方法,其中低速预点火事件降至少于20个LSPI事件/100,000个燃烧事件。

[0025] 详述

[0026] 下面借助非限定性阐述描述各个优选特征和实施方案。

[0027] 如上文所述,当发动机以小于或等于3,000rpm的速度并在具有大于或等于10巴的制动平均有效压力(BMEP)的负载下操作时,发动机中可能发生低速预点火(LSPI)事件。LSPI事件可由一个或多个LSPI燃烧循环组成,通常由以连续方式或交替方式进行且其间具有正常燃烧循环的多个LSPI燃烧循环组成。不受任何特定理论束缚,LSPI可由可例如累积在活塞的顶棱裂缝体积或者活塞环棱和环-槽裂缝中的油滴或者油-燃料混合物的液滴或其组合的燃烧产生。润滑油可能由于不正常的活塞环运动而从油控制环下面转移至活塞顶棱区域。在低速、高负载条件下,气缸内压力动力学(压缩和点火压力)可能相当地不同于较低负载下的气缸内压力,特别是由于强烈延缓的燃烧阶段和高推进和峰值压缩压力,其可影响环运动动力。

[0028] 在前述负载下,可伴随随后的爆燃和/或严重发动机爆震的LSPI可非常快地(通常在1-5个发动机循环内)导致对发动机的损害。发动机爆震可以随LSPI发生,条件是在由点火器提供正常火花以后,可存在多个火焰。本发明旨在提供抑制或降低LSPI事件的方法,该方法涉及向发动机中供入包含无灰抗氧化剂的润滑剂。

[0029] 在本发明一个实施方案中,发动机以500rpm至3000rpm,或者800rpm至2800rpm,或者甚至1000rpm至2600rpm的速度操作。另外,发动机可以以10巴至30巴,或者12巴至24巴的制动平均有效压力操作。

[0030] 相当罕见的LSPI事件在性质是可能是悲惨的。因此,急剧降低或者甚至消除燃料直喷式发动机的正常或持续操作期间的LSPI事件是理想的。在一个实施方案中,本发明方法使得存在少于20个LSPI事件/100,000个燃烧事件或少于10个LSPI事件/100,000个燃烧事件。在一个实施方案中,可存在少于5个LSPI事件/100,000个燃烧事件、少于3个LSPI事

件/100,000个燃烧事件；或者可存在0个LSPI事件/100,000个燃烧事件。

[0031] 在一个实施方案中，本发明方法提供至少10%，或者至少20%，或者至少30%，或者至少50%的LSPI事件的数目降低。

[0032] 燃料

[0033] 本发明方法涉及操作火花点火内燃机。除发动机操作条件和润滑剂组合物外，燃料的组成可影响LSPI事件。在一个实施方案中，燃料可包含在环境温度下为液体并且用于向火花点火发动机供燃料的燃料、在环境温度下为气体的燃料或其组合。

[0034] 液体燃料通常在环境条件，例如室温(20-30°C)下为液体。燃料可以为烃燃料、非烃燃料或其混合物。烃燃料可以为如ASTM规格D4814定义的汽油。在本发明一个实施方案中，燃料为汽油，在其它实施方案中，燃料为含铅汽油或无铅汽油。

[0035] 非烃燃料可以为含氧组合物，通常称为氧合物，包括醇、醚、酮、羧酸酯、硝基烷烃或其混合物。非烃燃料可包括例如甲醇、乙醇、甲基叔丁基醚、甲乙酮、酯交换油和/或来自植物和动物的脂肪如油菜子甲酯和大豆甲酯和硝基甲烷。烃和非烃燃料的混合物可包括例如汽油和甲醇和/或乙醇。在本发明一个实施方案中，液体燃料为汽油和乙醇的混合物，其中乙醇含量为燃料组合物的至少5体积%，或者组合物的至少10体积%，或者组合物的至少15体积%，或者15-85体积%。在一个实施方案中，液体燃料包含少于15体积%乙醇含量、少于10体积%乙醇含量、少于5体积%乙醇含量，或者基本不含(即少于0.5体积%)乙醇。

[0036] 在本发明的几个实施方案中，燃料可具有基于重量为5000ppm或更少、1000ppm或更少、300ppm或更少、200ppm或更少、30ppm或更少，或者10ppm或更少的硫含量。在另一实施方案中，燃料可具有基于重量为1-100ppm的硫含量。在一个实施方案中，燃料包含约0ppm至约1000ppm、约0至约500ppm、约0至约100ppm、约0至约50ppm、约0至约25ppm、约0至约10ppm，或者约0-5ppm碱金属、碱土金属、过渡金属或其混合物。在另一实施方案中，燃料包含1-10重量ppm碱金属、碱土金属、过渡金属或其混合物。

[0037] 气体燃料通常在环境条件，例如室温(20-30°C)下为气体。合适的气体燃料包括天然气、液化石油气(LPG)、压缩天然气(CNG)或其混合物。在一个实施方案中，发动机以天然气为燃料。

[0038] 本发明燃料组合物可进一步包含一种或多种性能添加剂。取决于几个因素，包括内燃机的类型和用于发动机中的燃料的类型、燃料的质量和发动机操作的使用条件，可将性能添加剂加入燃料组合物中。在一些实施方案中，加入的性能添加剂不含氮。在其它实施方案中，其它性能添加剂可包含氮。

[0039] 性能添加剂可包括抗氧化剂，例如受阻酚或其衍生物和/或二芳基胺或其衍生物；腐蚀抑制剂，例如烯基琥珀酸；和/或清净剂/分散剂添加剂，例如聚醚胺或含氮清净剂，包括但不限于聚异丁烯(PIB)胺分散剂、曼尼希分散剂、琥珀酰亚胺分散剂及其各自的季铵盐。

[0040] 性能添加剂还可包括冷流改进剂，例如马来酸酐和苯乙烯的酯化共聚物，和/或乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物；抑泡剂，例如聚硅氧烷流体；反乳化剂，例如聚氧化烯和/或烷基聚醚醇；润滑剂，例如脂肪羧酸、脂肪羧酸的酯和/或酰胺衍生物，或者烃基取代琥珀酸酐的酯和/或酰胺衍生物；金属减活剂，例如芳族三唑或其衍生物，包括但不限于苯并三唑如甲苯基三唑；和/或阀座缩陷添加剂，例如碱金属磺基琥珀酸盐。添加剂还可包括杀生物剂、抗

静电剂、除冰剂、流化剂如矿物油和/或聚(α -烯烃)和/或聚醚，和燃烧改进剂，例如辛烷或十六烷值改进剂。

[0041] 流化剂可以为聚醚胺或聚醚化合物。聚醚胺可由式 $R[-OCH_2CH(R^1)]_nA$ 表示，其中R为烃基，R¹选自氢、具有1-16个碳原子的烃基及其混合物，n为2至约50的数，且A选自 $-OCH_2CH_2CH_2NR^2R^2$ 和 $-NR^3R^3$ ，其中各个R²独立地为氢或烃基，且各个R³独立地为氢、烃基或 $[R^4N(R^5)]_pR^6$ ，其中R⁴为C₂-C₁₀亚烷基，R⁵和R⁶独立地为氢或烃基，且p为1-7的数。

[0042] 流化剂可以为聚醚，其可由式 $R^7O[CH_2CH(R^8)O]_qH$ 表示，其中R⁷为烃基，R⁸选自氢、具有1-16个碳原子的烃基及其混合物，且q为2至约50的数。流化剂可以为如美国专利No.5,503,644所述的烃基封端的聚-(氧化烯)氨基氨基甲酸酯。流化剂可以为烷氧基化物，其中烷氧基化物可包含：(i)包含2个或更多酯端基的聚醚；(ii)包含一个或多个酯基团和一个或多个末端醚基团的聚醚；或者(iii)包含一个或多个酯基团和一个或多个末端氨基的聚醚，其中端基定义为位于距离聚合物的末端5个连接碳或氧原子内的基团。连接定义为聚合物或端基中连接碳和氧原子的和。

[0043] 可存在于本发明燃料添加剂组合物和燃料组合物中的性能添加剂还包括通过使二羧酸(例如酒石酸)和/或三羧酸(例如柠檬酸)与胺和/或醇，任选在已知的酯化催化剂的存在下反应而制备的二酯、二酰胺、酯-酰胺和酯-酰亚胺摩擦改进剂。通常衍生自酒石酸、柠檬酸或其衍生物的这些摩擦改进剂可衍生自文化胺和/或醇，使得摩擦改进剂本身具有存在于其结构内的显著量的文化烃基。用于制备这些摩擦改进剂的合适文化醇的实例包括2-乙基己醇、异十三醇、格尔伯特醇或其混合物。

[0044] 在不同的实施方案中，燃料组合物可具有如下表中所述的组成：

添加剂	实施方案(ppm)			
	A	C	D	
[0045]	清净剂/分散剂	0-2500	25-150	500-2500
	流化剂	0-5000	1-250	3000-5000
	反乳化剂	0-50	0.5-5	1-25
	腐蚀抑制剂	0-200	.5-10	20-200
	抗氧化剂	0-1000	5-125	500-1000
	摩擦改进剂	0-600	50-175	100-750
	燃料	至 100% 的余量	至 100% 的余量	至 100% 的余量

[0046] 具有润滑粘度的油

[0047] 润滑组合物包含具有润滑粘度的油。这类油包括天然和合成油，衍生自加氢裂化、氢化和加氢精制的油，未精炼、精炼、再精炼油或其混合物。未精炼、精炼和再精炼油的更详细描述在国际公开WO2008/147704，第[0054]-[0056]段中提供(类似的公开内容提供于美国专利公开2010/197536中，参见[0072]-[0073])。天然和合成润滑油的更详细描述分别描述于WO2008/147704的第[0058]-[0059]段中(类似的公开内容提供于美国专利公开2010/197536中，参见[0075]-[0076])。合成油还可通过费托反应制备，且通常可以为加氢异构化的费托烃或蜡。在一个实施方案中，油可通过费托气至液合成程序制备以及其它气至液油。

[0048] 具有润滑粘度的油也可如“Appendix E-API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils”的2008年4月版本，第1.3部分，小标题1.3.“Base Stock Categories”所述定义。API Guidelines还汇总于

美国专利US 7,285,516中(参见第11栏第64行至第12栏第10行)。在一个实施方案中,具有润滑粘度的油可以为API II组、III组或IV组油或其混合物。五个基油组如下:

基油分类	硫(%)	饱和物(%)	粘度指数
I组	>0.03 和/或	<90	80-120
II组	≤0.03 和	≥90	80-120
III组	≤0.03 和	≥90	≥120
IV组	所有聚α烯烃(PAO)		
V组	不包括在I、II、III或IV组中的所有其它		

[0049] [0050] 存在的具有润滑粘度的油的量通常为在由100重量% (重量%) 减去本发明化合物和其它性能添加剂的量之和以后的余数。

[0051] 润滑组合物可以为浓缩物和/或完全配制润滑剂的形式。如果本发明润滑组合物(包含本文所公开的添加剂)为浓缩物的形式(其可与其它油组合形成全部或部分最终润滑剂),则这些添加剂与具有润滑粘度的油和/或与稀释油之比为1:99-99:1重量计,或80:20-10:90重量计。

[0052] 在一个实施方案中,基油具有在100°C下2mm²/s (厘泡-cSt) 至16mm²/s、3mm²/s至10mm²/s,或者甚至4mm²/s至8mm²/s的运动粘度。

[0053] 基油充当溶剂的能力(即溶解力)可以为提高直接燃料喷射发动机操作期间的LSPI事件频率的贡献因素。基油溶解力可作为未添加基油充当极性组分的溶剂的能力测量。一般而言,当基油组从I组移向IV组 (PAO) 时,基油溶解力降低。即,对于具有给定运动粘度的油,基油的溶解力可如下分级:I组>II组>III组>IV组。当基油组内的粘度提高时,基油溶解力也降低;具有低粘度的基油倾向于具有比具有较高粘度的类似基油更好的溶解力。基油溶解力可通过苯胺点测量 (ASTM D611)。

[0054] 在一个实施方案中,基油包含至少30重量% II组或III组基油。在另一实施方案中,基油包含至少60重量% II组或III组基油,或者至少80重量% II组或III组基油。在一个实施方案中,润滑剂组合物包含少于20重量% IV组(即聚α烯烃)基油。在另一实施方案中,基油包含少于10重量% IV组基油。在一个实施方案中,润滑组合物基本不含(即包含少于0.5重量%) IV组基油。

[0055] 表征为V组油的酯基流体由于其极性特征,具有高水平的溶解力。将低含量(通常少于10重量%) 酯加入润滑组合物可显著提高基油混合物的所得溶解力。酯可宽泛地分为两类:合成和天然的。酯基流体具有在100°C下适用于发动机润滑油润滑剂中的运动粘度,例如2cSt至30cSt,或者3cSt至20cSt,或者甚至4cSt至12cSt。

[0056] 合成酯可包括二羧酸(例如邻苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸和烯基琥珀酸、马来酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、富马酸、己二酸、亚油酸二聚物、丙二酸、烷基丙二酸和烯基丙二酸)与多种一元醇(例如丁醇、己醇、十二醇、2-乙基己醇、乙二醇、二甘醇单醚和丙二醇)中的任一种的酯。这些酯的具体实例包括己二酸二丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、富马酸二-正己基酯、癸二酸二辛酯、壬二酸二异辛基酯、壬二酸二异癸基酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二癸基酯、癸二酸二-二十烷基酯、亚油酸二聚物的2-乙基己基二酯,和通过1摩尔癸二酸与2摩尔四甘醇和2摩尔2-乙基己酸反应而形成的混合酯。其它合成酯包括由C₅-C₁₂单羧酸和多元醇和多元醇醚如新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇和三季戊

四醇制备的那些。酯还可以为单羧酸和一元醇的单酯。

[0057] 天然(或生物衍生)酯指衍生自可再生生物资源、有机体或者不同于衍生自石油或等价原料的材料的实体的材料。天然酯包括脂肪酸甘油三酯、水解或部分水解甘油三酯,或者酯交换甘油三酯,例如脂肪酸甲酯(或FAME)。合适的甘油三酯包括但不限于棕榈油、大豆油、向日葵油、菜子油、橄榄油、亚麻子油和相关材料。甘油三酯的其它来源包括但不限于藻类、动物脂和浮游动物。由天然甘油三酯制备生物润滑剂的方法描述于例如美国专利申请2011/0009300A1中。

[0058] 在一个实施方案中,润滑组合物包含至少2重量%酯基流体。在一个实施方案中,本发明润滑组合物包含至少4重量%酯基流体,或者至少7重量%酯基流体,或者甚至至少10重量%酯基流体。

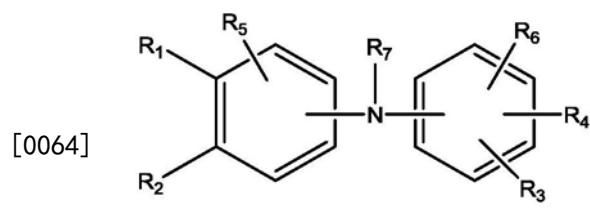
[0059] 无灰抗氧化剂

[0060] 抗氧化剂通过防止或延缓氧化和热分解而提供和/或改进有机组合物,包括含有有机组分的润滑剂组合物的抗氧化性能。合适的抗氧化剂在活性方面可以为催化或化学计量的,并且包括任何能够抑制或分解自由基的化合物,包括过氧化物。

[0061] 本发明无灰抗氧化剂可包括芳基胺、二芳基胺、烷基化芳基胺、烷基化二芳基胺、苯酚、受阻酚、硫化烯烃或其混合物中一种或多种。在一个实施方案中,润滑组合物包含抗氧化剂或其混合物。抗氧化剂可以以润滑组合物的0重量%至15重量%,或者0.1重量%至10重量%,或者0.5重量%至5重量%,或者0.5重量%至3重量%,或者0.3重量%至1.5重量%存在。

[0062] 二芳基胺或烷基化二芳基胺可以为苯基- α -萘胺(PANA)、烷基化二苯胺或烷基化苯基萘胺或其混合物。烷基化二苯胺可包括二壬基化二苯胺、壬基二苯胺、辛基二苯胺、二辛基化二苯胺、二癸基化二苯胺、癸基二苯胺及其混合物。在一个实施方案中,二苯胺可包括壬基二苯胺、二壬基二苯胺、辛基二苯胺、二辛基二苯胺或其混合物。在一个实施方案中,烷基化二苯胺可包括壬基二苯胺或二壬基二苯胺。烷基化二芳基胺可包括辛基、二辛基、壬基、二壬基、癸基或二癸基苯基萘胺。

[0063] 本发明二芳基胺也可由式(I)表示:

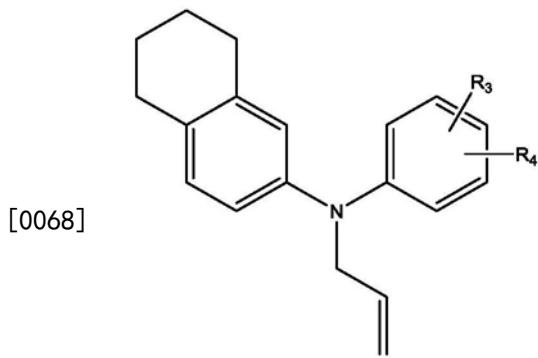


(I)

[0065] 其中R₁和R₂为与它们结合的碳原子一起连接形成5、6或7元环(例如碳环或环状亚烃基环)的结构部分;R₃和R₄独立地为氢、烃基或者为与它们结合的碳原子一起形成5、6或7元环(例如碳环或环状亚烃基环)的结构部分;R₅和R₆独立地为氢、烃基或者为与它们连接的碳原子一起形成环的结构部分(通常烃基结构部分),或者表示环之间的零碳或直连键;且R₇为氢或烃基。

[0066] 在一个实施方案中,二芳基胺为N-苯基-萘胺(PNA)。

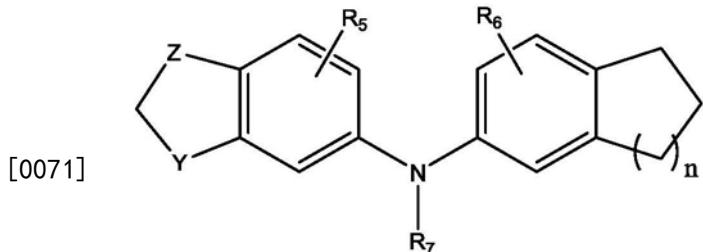
[0067] 在另一实施方案中,二芳基胺可由式(Ia)表示:



(Ia)

[0069] 其中R₃和R₄如上文所定义。

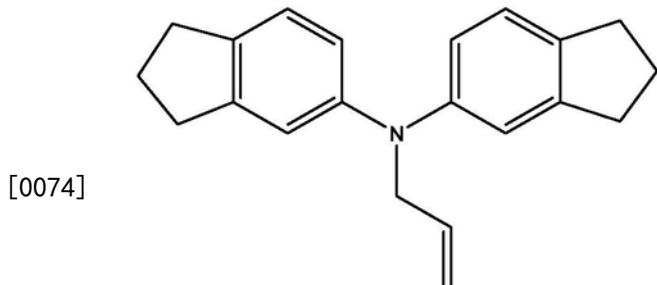
[0070] 在另一实施方案中,二芳基胺化合物包括具有通式(Ib)的那些:



(Ib)

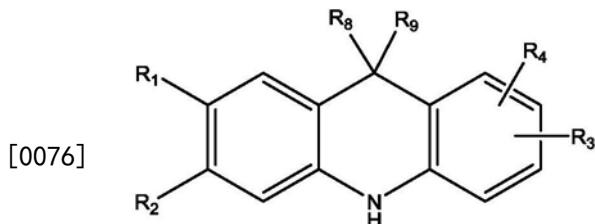
[0072] 其中R₇如上文所定义;R₅和R₆独立地为氢、烃基或者一起可形成环,例如二氢吖啶;n=1或2;且Y和Z独立地表示碳或杂原子,例如N、O和S。

[0073] 在特定实施方案中,式(Ib)化合物进一步包含N-烯丙基,例如式(Ic)化合物:



(Ic)

[0075] 在一个实施方案中,二芳基胺为式(Id)的二氢吖啶衍生物:

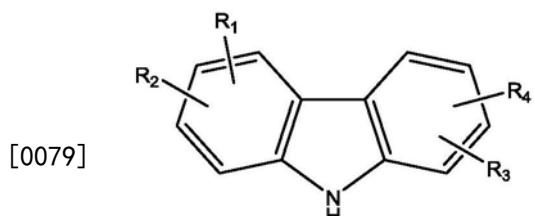


(Id)

[0077] 其中R₁、R₂、R₃和R₄如上文所定义;R₈和R₉独立地为氢或具有1-20个碳原子的烃基。

[0078] 在一个实施方案中,选择式(I)的二芳基胺使得R₅和R₆表示芳环之间的直连(或零

碳)键。结果是式(Ig)的咔唑：



(Ig)

[0080] 其中R₁、R₂、R₃和R₄如上文所定义。

[0081] 本发明二芳基胺抗氧化剂可以基于润滑组合物的重量以0.1%至10%、0.35%至5%或者甚至0.5%至2%存在。

[0082] 酚类抗氧化剂可以为简单的烷基苯酚、受阻酚或偶联酚类化合物。

[0083] 受阻酚抗氧化剂通常含有仲丁基和/或叔丁基作为位阻基团。酚基可以进一步被烃基(通常为线性或支化烷基)和/或连接在第二个芳族基团上的桥联基团取代。合适的受阻酚抗氧化剂的实例包括2,6-二叔丁基苯酚、4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚、4-乙基-2,6-二叔丁基苯酚、4-丙基-2,6-二叔丁基苯酚或4-丁基-2,6-二叔丁基苯酚、4-十二烷基-2,6-二叔丁基苯酚或3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸丁酯。在一个实施方案中,受阻酚抗氧化剂可以为酯,可包括例如来自Ciba的IrganoxTM L-135。

[0084] 偶联苯酚通常包含与亚烷基偶联的2个烷基苯酚以形成双酚化合物。合适的偶联苯酚化合物的实例包括4,4'-亚甲基双-(2,6-二-叔丁基苯酚)、4-甲基-2,6-二-叔丁基苯酚、2,2'-双-(6-叔丁基-4-庚基苯酚);4,4'-双(2,6-二-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)和2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)。

[0085] 本发明苯酚还包括多元芳族化合物及其衍生物。合适的多元芳族化合物的实例包括没食子酸、2,5-二羟基苯甲酸、2,6-二羟基苯甲酸、1,4-二羟基-2-萘甲酸、3,5-二羟基萘甲酸、3,7-二羟基萘甲酸及其混合物的酯和酰胺。

[0086] 在一个实施方案中,酚类抗氧化剂包含受阻酚。在另一实施方案中,受阻酚衍生自2,6-二叔丁基苯酚。

[0087] 在一个实施方案中,本发明润滑组合物包含润滑组合物的0.01重量%至5重量%,或者0.1重量%至4重量%,或者0.2重量%至3重量%,或者0.5重量%至2重量%的酚类抗氧化剂。

[0088] 硫化烯烃是熟知的商业材料,且基本无氮,即不包含氮官能的那些是容易得到的。可以硫化的烯烃化合物在性质上是多种多样的。它们包含至少一个烯键式双键,其定义为非芳族双键;即连接2个脂族碳原子的键。这些材料通常具有具有1-10,例如1-4,或者1或2个硫原子的硫键。在一个实施方案中,本发明润滑组合物包含0.2重量%至2.5重量%,或者0.5重量%至2.0重量%,或者0.7重量%至1.5重量%的硫化烯烃。

[0089] 本发明无灰抗氧化剂可分别或组合使用。在本发明一个实施方案中,两种或更多种不同的抗氧化剂组合使用,使得存在各自至少0.1重量%的至少两种抗氧化剂且其中无灰抗氧化剂的组合量为0.5-5重量%。在一个实施方案中,可存在至少0.25-3重量%的各无灰抗氧化剂。在一个实施方案中,无灰抗氧化剂的组合量可以为1.0-5.0重量%,或者1.4-

3.0重量%一种或多种抗氧化剂。

[0090] 其它性能添加剂

[0091] 本发明组合物可任选包含一种或多种其它性能添加剂。这些性能添加剂可包括一种或多种金属减活剂、粘度改进剂、清净剂、摩擦改进剂、抗磨剂、腐蚀抑制剂、分散剂、分散剂粘度改进剂、特压剂、抗氧化剂(不同于本发明的那些)、抑泡剂、反乳化剂、倾点下降剂、密封溶胀剂及其任何组合或混合物。通常，完全配制润滑油包含这些性能添加剂中的一种或多种，通常为多种性能添加剂的包。

[0092] 在一个实施方案中，本发明提供进一步包含分散剂、抗磨剂、分散剂粘度改进剂、摩擦改进剂、粘度改进剂、抗氧化剂(不同于本发明化合物)、过碱性清净剂或其组合的润滑组合物，其中所列添加剂各自可以为该类添加剂中两种或更多种的混合物。在一个实施方案中，本发明提供进一步包含聚异丁烯琥珀酰亚胺分散剂、抗磨剂、分散剂粘度改进剂、摩擦改进剂、粘度改进剂(通常烯烃共聚物如乙烯-丙烯共聚物)、抗氧化剂(包括酚类和胺类抗氧化剂)、过碱性清净剂(包括过碱性磷酸盐和酚盐)或其组合的润滑组合物，其中所列添加剂各自可以为该类添加剂中两种或更多种的混合物。

[0093] 用于本发明组合物中的合适分散剂包括琥珀酰亚胺分散剂。在一个实施方案中，分散剂可作为单一分散剂存在。在一个实施方案中，分散剂可作为两种或三种不同分散剂的混合物存在，其中至少一种可以为琥珀酰亚胺分散剂。

[0094] 琥珀酰亚胺分散剂可以为脂族多胺或其混合物的衍生物。脂族多胺可以为脂族多胺，例如亚乙基多胺、亚丙基多胺、亚丁基多胺或其混合物。在一个实施方案中，脂族多胺可以为亚乙基多胺。在一个实施方案中，脂族多胺可选自乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、多胺釜残及其混合物。

[0095] 分散剂可以为N-取代长链烯基琥珀酰亚胺。N-取代长链烯基琥珀酰亚胺的实例包括聚异丁烯琥珀酰亚胺。衍生出聚异丁烯琥珀酸酐的聚异丁烯具有350-5000，或者550-3000或750-2500的数均分子量。琥珀酰亚胺分散剂及其制备公开于例如美国专利3,172,892、3,219,666、3,316,177、3,340,281、3,351,552、3,381,022、3,433,744、3,444,170、3,467,668、3,501,405、3,542,680、3,576,743、3,632,511、4,234,435、Re 26,433和6,165,235、7,238,650和EP专利0 355 895B1中。

[0096] 也可将分散剂通过常规方法通过与多种试剂中的任一种反应而后处理。其中，这些为硼化合物、脲、硫脲、二巯基噻二唑、二硫化碳、醛、酮、羧酸、羟基取代琥珀酸酐、马来酸酐、腈、环氧化物和磷化合物。

[0097] 分散剂可以以润滑组合物的0.01重量%至20重量%，或者0.1重量%至15重量%，或者0.1重量%至10重量%，或者1重量%至6重量%存在。

[0098] 在一个实施方案中，本发明润滑组合物进一步包含分散剂粘度改进剂。分散剂粘度改进剂可以以润滑组合物的0重量%至5重量%，或者0重量%至4重量%，或者0.05重量%至2重量%存在。

[0099] 合适的分散剂粘度改进剂包括官能化聚烯烃，例如用酰化剂如马来酸酐和胺官能化的乙烯-丙烯共聚物；用胺官能化的聚甲基丙烯酸酯，或者与胺反应的酯化苯乙烯-马来酸酐共聚物。分散剂粘度改进剂的更详细描述公开于国际公开W02006/015130或美国专利4,863,623;6,107,257;6,107,258;和6,117,825中。在一个实施方案中，分散剂粘度改进剂

可包括美国专利4,863,623(参见第2栏第15行至第3栏第52行)或国际公开W02006/015130(参见第2页第[0008]段和第[0065]-[0073]段描述的制备实施例)中。

[0100] 在一个实施方案中,本发明提供进一步包含含磷抗磨剂的润滑组合物。通常,含磷抗磨剂可以为二烷基二硫代磷酸锌或其混合物。二烷基二硫代磷酸锌是本领域中已知的。抗磨剂可以以润滑组合物的0重量%至3重量%,或者0.1重量%至1.5重量%,或者0.5重量%至0.9重量%存在。

[0101] 在一个实施方案中,本发明提供进一步包含钼化合物的润滑组合物。钼化合物可选自二烷基二硫代磷酸钼、二硫代氨基甲酸钼、钼化合物的胺盐及其混合物。钼化合物可提供给润滑组合物0-1000ppm,或者5-1000ppm,或者10-750ppm,或者5ppm至300ppm,或者20ppm至250ppm钼。

[0102] 在一个实施方案中,本发明提供进一步包含含金属清净剂的润滑组合物。含金属清净剂可以为过碱性清净剂。也称为过碱性或超碱性盐的过碱性清净剂的特征是金属含量超过根据金属和与金属反应的特定酸性有机化合物的化学计量中和所需的。过碱性清净剂可选自不含硫酚盐、含硫酚盐、磺酸盐、salixarate、水杨酸盐及其混合物。

[0103] 含金属清净剂还可包括由混合表面活性剂体系形成的“混杂”清净剂,所述体系包含酚盐和/或磺酸盐组分,例如酚盐/水杨酸盐、磺酸盐/酚盐、磺酸盐/水杨酸盐、磺酸盐/酚盐/水杨酸盐,例如如美国专利6,429,178;6,429,179;6,153,565;和6,281,179所述。如果例如使用混杂磺酸盐/酚盐清净剂,则认为该混杂清净剂等于分别引入类似量的酚盐和磺酸盐皂的单独酚盐和磺酸盐清净剂的量。

[0104] 过碱性含金属清净剂可以为酚盐、含硫酚盐、磺酸盐、salixarate和水杨酸盐的钠盐、钙盐、镁盐或其混合物。过碱性酚盐和水杨酸盐通常具有180-450TBN的总碱值。过碱性磺酸盐通常具有250-600,或者300-500的总碱值。过碱性清净剂是本领域中已知的。在一个实施方案中,磺酸盐清净剂可主要是具有至少8的金属比的线性烷基苯磺酸盐清净剂,如美国专利公开2005065045(并授予US 7,407,919)的第[0026]-[0037]段所述。线性烷基苯磺酸盐清净剂可特别用于帮助改进燃料经济性。线性烷基可在沿着烷基线性链的任何位置,但通常在线性链的2、3或4位上,在一些情况下主要在2位上附着于苯环上,产生线性烷基苯磺酸盐清净剂。过碱性清净剂是本领域中已知的。过碱性清净剂可以以0重量%至15重量%,或者0.1重量%至10重量%,或者0.2重量%至8重量%,或者0.2重量%至3重量%存在。例如,在重型柴油机中,清净剂可以以润滑组合物的2重量%至3重量%存在。对于客车发动机,清净剂可以以润滑组合物的0.2重量%至1重量%存在。

[0105] 含金属清净剂贡献硫酸盐灰给润滑组合物。硫酸盐灰可通过ASTM D874测定。在一个实施方案中,本发明润滑组合物包含提供至少0.4重量%硫酸盐灰给总组合物的量的含金属清净剂。在另一实施方案中,含金属清净剂以提供至少0.6重量%硫酸盐灰,或者至少0.75重量%硫酸盐灰,或者甚至至少0.9重量%硫酸盐灰给润滑组合物的量存在。

[0106] 在一个实施方案中,本发明提供进一步包含摩擦改进剂的润滑组合物。摩擦改进剂的实例包括胺、脂肪酯或环氧化物的长链脂肪酸衍生物;脂肪咪唑啉,例如羧酸和聚亚烷基-多胺的缩合产物;烷基磷酸的胺盐;酒石酸脂肪烷基酯;脂肪烷基酒石酰亚胺;或脂肪烷基酒石酰胺。如本文所用术语脂肪可意指具有C₈₋₂₂线性烷基。

[0107] 摩擦改进剂还可包括材料如硫化脂肪化合物和烯烃、二烷基二硫代磷酸钼、二硫

代氨基甲酸钼、向日葵油或多元醇与脂族羧酸的单酯。

[0108] 在一个实施方案中,摩擦改进剂可选自胺、长链脂肪酯或长链脂肪环氧化物的长链脂肪酸衍生物;脂肪咪唑啉;烷基磷酸的胺盐;酒石酸脂肪烷基酯;脂肪烷基酒石酰亚胺;和脂肪烷基酒石酰胺。摩擦改进剂可以以润滑组合物的0重量%至6重量%,或者0.05重量%至4重量%,或者0.1重量%至2重量%存在。

[0109] 在一个实施方案中,摩擦改进剂可以为长链脂肪酸酯。在另一实施方案中,长链脂肪酸酯可以为单酯或二酯或其混合物,在另一实施方案中,长链脂肪酸酯可以为甘油三酯。

[0110] 其它性能添加剂如腐蚀抑制剂包括作为W02006/047486公开的美国申请US05/038319第5-8段所述那些、辛基辛酰胺、十二碳烯基琥珀酸或酐和脂肪酸如油酸与多胺的缩合产物。在一个实施方案中,腐蚀抑制剂包括**Synalox®**(The Dow Chemical Company的注册商标) 腐蚀抑制剂。**Synalox®** 腐蚀抑制剂可以为氧化丙烯的均聚物或共聚物。

Synalox® 腐蚀抑制剂更详细地描述于Dow Chemical Company出版的产品手册Form No. 118-01453-0702AMS中。该产品手册标题为“SYNALOX Lubricants, High-Performance Polyglycols for Demanding Applications”。

[0111] 润滑组合物可进一步包含金属减活剂,包括苯并三唑(通常为甲苯基三唑)的衍生物、二巯基噻二唑衍生物、1,2,4-三唑、苯并咪唑、2-烷基二硫代苯并咪唑或2-烷基二硫代苯并噻唑;抑泡剂,包括丙烯酸乙酯和丙烯酸2-乙基己酯的共聚物以及丙烯酸乙酯和丙烯酸2-乙基己酯和乙酸乙烯酯的共聚物;反乳化剂,包括磷酸三烷基酯、聚乙二醇、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯和(氧化乙烯-氧化丙烯)聚合物;和倾点下降剂,包括马来酸酐-苯乙烯的酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯或聚丙烯酰胺。

[0112] 可用于本发明组合物中的倾点下降剂进一步包括聚α烯烃、马来酸酐-苯乙烯的酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚丙烯酸酯或聚丙烯酰胺。

[0113] 在不同的实施方案中,润滑组合物可具有如下表中所述的组成:

添加剂	实施方案(重量%)		
	A	B	C
本发明抗氧化剂	0.05-1	0.2-3	0.5-2
分散剂	0.05-12	0.75-8	0.5-6
分散剂粘度改进剂	0 或 0.05-5	0 或 0.05-4	0.05-2
过碱性清净剂	0 或 0.05-15	0.1-10	0.2-8
其它抗氧化剂	0 或 0.05-15	0.1-10	0.5-5
抗磨剂	0 或 0.05-15	0.1-10	0.3-5
摩擦改进剂	0 或 0.05-6	0.05-4	0.1-2
粘度改进剂	0 或 0.05-10	0.5-8	1-6
任何其它性能添加剂	0 或 0.05-10	0 或 0.05-8	0 或 0.05-6
具有润滑粘度的油	至 100% 的余量	至 100% 的余量	至 100% 的余量

[0114] [0115] 本发明提供防止在操作中由于由燃烧室中的直接汽油喷射产生的预点火事件导致的对发动机的损害的惊讶能力。这得以实现,同时保持越来越严格的政府规章要求的燃料经济性性能、低硫酸盐灰含量和其它限制。

[0116] 工业应用

[0117] 如上所述,本发明提供润滑内燃机的方法,所述方法包括向内燃机中供入如本文

所公开的润滑组合物。一般而言，将润滑剂加入内燃机的润滑系统中，所述润滑系统然后在其操作期间将润滑组合物提供给需要润滑的发动机的关键部件。

[0118] 上述润滑组合物可用于内燃机中。发动机组件可具有钢或铝的表面（通常钢表面），并且也可例如用类金刚石碳（DLC）涂层涂覆。

[0119] 铝表面可包含铝合金，所述铝合金可以为共晶或超共晶铝合金（例如衍生自硅酸铝、氧化铝或其它陶瓷材料的那些）。铝表面可存在于具有铝合金或铝复合物的气缸筒、气缸柱或活塞环上。

[0120] 内燃机可安装有废气控制系统或涡轮增压器。废气控制系统的实例包括柴油颗粒物过滤器（DPF）或使用选择性催化还原（SCR）的系统。

[0121] 本发明内燃机或柴油机不同于燃气轮机。在内燃机中，各燃烧事件通过杆和曲轴由直线往复力转化成旋转扭矩。相反，在燃气轮机（其也可称为喷气发动机）中，连续燃烧过程连续产生旋转扭矩而不转化，并且也可在废气出口处发展推力。燃气轮机和内燃机的操作条件的这些区别产生不同的操作环境和应力。

[0122] 用于内燃机的润滑剂组合物可适于任何发动机润滑剂而不管硫、磷或硫酸盐灰（ASTM D-874）含量。发动机润滑油的硫含量可以为1重量%或更少，或者0.8重量%或更少，或者0.5重量%或更少，或者0.3重量%或更少。在一个实施方案中，硫含量可以为0.001重量%至0.5重量%，或者0.01重量%至0.3重量%。磷含量可以为0.2重量%或更少，或者0.12重量%或更少，或者0.1重量%或更少，或者0.085重量%或更少，或者0.08重量%或更少，或者甚至0.06重量%或更少、0.055重量%或更少，或者0.05重量%或更少。在一个实施方案中，磷含量可以为100ppm至1000ppm，或者200ppm至600ppm。总硫酸盐灰含量可以为2重量%或更少，或者1.5重量%或更少，或者1.1重量%或更少，或者1重量%或更少，或者0.8重量%或更少，或者0.5重量%或更少，或者0.4重量%或更少。在一个实施方案中，硫酸盐灰含量可以为0.05重量%至0.9重量%，或者0.1重量%至0.2重量%或至0.45重量%。

[0123] 在一个实施方案中，润滑组合物可以为发动机油，其中润滑组合物的特征可以为具有以下至少一项：(i) 0.5重量%或更少的硫含量，(ii) 0.1重量%或更少的磷含量，(iii) 1.5重量%或更少的硫酸盐灰含量，或者其组合。

实施例

[0124] 本发明通过以下实施例进一步阐述，所述实施例描述特别有利的实施方案。尽管提供实施例以阐述本发明，它们不意欲限制它。

润滑组合物

[0126] 在具有润滑粘度的III组基油中制备包含上述添加剂以及常规添加剂，包括聚合物粘度改进剂、无灰琥珀酰亚胺分散剂、过碱性清净剂、抗氧化剂（苯酚酯和二芳基胺的组合）、二烷基二硫代磷酸锌（ZDDP）以及如下（表1和表2）所述的其它性能添加剂的一系列发动机润滑剂。该实施例各自的磷、硫和灰含量也部分地显示于表中，以显示各实施例具有相似量的这些材料，所以提供对比例与本发明实施例之间的合适对比。

表1—润滑油组合物制剂

	对比例 1	本发明实施例 2	本发明实施例 3	本发明实施例 4	本发明实施例 5	本发明实施例 6
III组基油		至 100%的余量				
受阻酚 ²	0	0.225	0.6	1.0	0.68	1.0
二芳基胺 ³	0	0.5	0.8	1.0	1.5	3.0
Ca 清净剂 ⁴	0.75	0.37	1.13	0.06	1.11	0.74
苯酚钙 ⁵	0	0	0	1.4	0	0
磷酸钠	0.18	0.09	0	0	0.26	0.18
分散剂	2.5	1.2	2.0	4.6	3.6	2.4
ZDDP	0.76	0.4	0.7	0.45	1.1	0.76
VI 改进剂	1.0	1.0	2.1	1.1	1.0	0.55
其它添加剂 ⁶	1.0	0.85	1.4	0.58	2.1	2.0
%磷	0.076	0.038	0.060	0.046	0.11	0.076
%钙	0.168	0.084	0.234	0.123	0.251	0.168
%钠	0.049	0.024	0	0	0.073	0.049
%钼(ppm)	0	46	0	0	140	90
TBN	10.8	3.84	7.75	6.1	11.5	10.8
%灰	0.9	0.44	0.9	0.50	1.31	0.88

- [0128] [0129] 1-除非另外指出,以上显示的所有量以重量%表示且基于无油
 [0130] 2-受阻酚-3- (3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸丁酯
 [0131] 3-二芳基胺-壬基化和二壬基化二苯胺的混合物
 [0132] 4-Ca清净剂为一种或多种具有至少300的TBN和至少10的金属比的过碱性烷基苯磺酸钙
 [0133] 5-苯酚钙为145TBN苯酚钙
 [0134] 6-实施例中所用其它添加剂包括摩擦改进剂、倾点下降剂、消泡剂、腐蚀抑制剂,且包括一些量的稀释油。
 [0135] 表2—润滑油组合物制剂(5W-30)

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
III组基油		至 100%的余量				
受阻酚 ²	0.25	0.25	0.25	0.25	0.5	0.5
二芳基胺 ³	0.5	0.5	0.5	0.5	0.9	0.9
硫化烯烃 ⁴	0.1	0.9	0.1	0.1	0.2	0.2
MoDTC	0	0	0.12	0	0	0
Ca 清净剂 ⁵	2.78	2.78	2.78	2.78	2.78	2.78
分散剂	2	2	2	2.7	2.7	2.7
ZDDP	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.77
VI 改进剂	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
其它添加剂 ⁶	0.46	0.46	0.46	0.73	0.73	0.73
%磷	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.076
%钙	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71
%钼(ppm)	0	0	0.025	0	0	0

- [0136] [0137] 1-除非另外指出,以上显示的所有量以重量%表示且基于无油
 [0138] 2-受阻酚-3- (3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸丁酯
 [0139] 3-二芳基胺-壬基化和二壬基化二苯胺的混合物
 [0140] 4-硫化4-碳丁氧基环己烯
 [0141] 5-Ca清净剂为一种或多种具有至少300的TBN和至少10的金属比的过碱性烷基苯

磷酸钙

[0142] 6-实施例中所用其它添加剂包括摩擦改进剂、倾点下降剂、消泡剂、腐蚀抑制剂，且包括一些量的稀释油。

[0143] 试验

[0144] 低速预点火事件在两个发动机中测量：Ford 2.0L Ecoboost发动机和GM 2.0L Ecotec。这些发动机都是涡轮增压汽油直喷式(GDI)发动机。Ford Ecoboost发动机以两个阶段操作。在第一阶段中，发动机以1500rpm和14.4巴制动平均有效压力(BMEP)操作。在第二阶段期间，发动机以1750rpm和17.0巴BMEP操作。发动机在每个阶段中运行25,000个燃烧循环，并计数LSPI事件。

[0145] GM Ecotec发动机以2000rpm和22.0巴BMEP并以100°C的油箱温度操作。试验由9个15,000个燃烧循环的阶段组成，各个阶段由空转周期分隔。因此，经135,000个燃烧循环计数燃烧事件。

[0146] LSPI事件通过监控峰值气缸压力(PP)和气缸中燃料进料的质量分数燃烧(MFB)测定。当满足两个标准时，确定发生LSPI事件。峰值气缸压力的阈值通常为9,000-10,000kPa。MFB的阈值通常使得至少2%的燃料进料稍后，即上止点后(ATDC)5.5度燃烧。LSPI事件可报告为事件/100,000个燃烧循环、事件/循环和/或燃烧循环/事件。

[0147] 表4—GM Ecotec LSPI试验

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
PP 事件	44	18	23	39	26	22
MFB 事件	46	21	27	42	29	25
总事件	43	18	23	39	26	22
总循环	135,000	135,000	135,000	135,000	135,000	135,000
平均 PP	18,800	18,900	19,000	17,600	18,400	19,300
事件/100,000 个循环	31.8	13.3	17.0	28.9	19.2	16.3
循环/事件	3140	7500	5870	3461	5192	6136

[0148] [0149] 数据表明，从实施例7至实施例8，提高硫化烯烃的量产生LSPI事件水平的显著降低。另外，从实施例10至实施例11，三种主要无灰抗氧化剂的提高产生LSPI事件的33%降低。

[0150] 已知一些上述材料在最终制剂中可能相互作用，使得最终制剂的组分可能与起初加入的那些不同。由此形成的产品，包括经以其意欲用途使用本发明润滑剂组合物而形成的产品可能不容易描述。然而，所有这类改进和反应产物均包括在本发明的范围内；本发明包括通过将上述组分混合而制备的润滑剂组合物。

[0151] 将以上提及的各文件通过引用结合到本文中，如如果有的话，本申请要求保护其权益的优先权文件和所有相关申请。除实施例中，或另外明确指出外，在本说明书中描述材料的量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数量应当理解被措辞“约”修饰。除非另外指出，本文提及的各个化学品或组合物应当理解为可含有异构体、副产物、衍生物和通常应当理解存在于商品级中的其它这类材料的商品级材料。然而，除非另外指出，各个化学组分的量表示为排除了通常可存在于商业材料中的任何溶剂或稀释油。应当理解本文所述量、范围和比的上限和下限可独立地组合。类似地，本发明各个元素的范围和量可以与任何其它

元素的范围或量一起使用。

[0152] 如本文所用,术语“烃基取代基”或“烃基”以其本领域技术人员熟知的常用意义使用。具体而言,它指具有直接连接在分子其余部分上的碳原子且主要具有烃性质的基团。烃基的实例包括:

[0153] (i) 烃取代基,即脂族(例如烷基或烯基)、脂环族(例如环烷基、环烯基)取代基,和芳族-、脂族-和脂环族取代的芳族取代基,以及其中环通过该分子的另一部分完成(例如两个取代基一起形成环)的环状取代基;

[0154] (ii) 取代的烃取代基,即含有在本发明上下文中不改变取代基的主要烃性质的非烃基团(例如卤素(尤其是氯和氟)、羟基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基和亚硫酰基(sulphoxy))的取代基;

[0155] (iii) 杂取代基,即在本发明上下文中,在具有主要烃性质的同时在由碳原子组成的环或链中含有不同于碳的取代基。

[0156] 杂原子包括硫、氧和氮,且包括取代基如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基。一般而言,对于每10个碳原子,在烃基中存在不多于2,优选不多于1个非烃取代基;通常,烃基中可能存在非烃取代基。

[0157] 尽管已关于优选实施方案解释了本发明,应当理解经阅读本说明书,其各种改进会为本领域技术人员所了解。因此,应当理解此处公开的发明意欲涵盖属于所附权利要求书范围的这类改进。